Ueber das

Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät
(2. Sektion)

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt am 12. September 1926

von

Anton Hintermaier
aus Simbach a. Inn.

München 1927.
Druck von Karl Urschall.

Ueber das

Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät
(2. Sektion)

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt am 12. September 1926

von

Anton Hintermaier
aus Simbach a. Inn.

München 1927.
Druck von Karl Urschall.

BIBLIOTHEEK
RIJKS
UNIV.
LEIDEN

Dekan:
Professor Dr. Hönigschmid.

Berichterstatter:
Geheimrat Prof. Dr. Wieland.

Tag der mündl. Prüfung
13. Okt. 1926.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 21. Juli 1924 bis 31. Juli 1926, teils im Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B., teils im Laboratorium der bayr. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Heinrich Wieland, der sie geleitet hat, spreche ich meinen wärmsten Dank aus für seine unterstützende Hilfe.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung 1

Theoretischer Teil 3

Experimenteller Teil 13

I. p-Phenyl-benzoyl-azo-triphenylmethan . . 13

II. Isobutyryl-azo-triphenylmethan 21

III. Trimethyl-acetyl-azo-triphenylmethan . . 27

IV. Benzolsulfonyl-hydrazo-triphenylmethan . . 33

V. Hydrazo-di-benzolsulfonyl 35

Der quantitative Verlauf einer chemischen Umsetzung wird ganz allgemein vom Massenwirkungsgesetz geregelt; den qualitativen Verlauf in ein einheitliches Schema zu zwingen gelingt nicht. Wohl gibt die Thermodynamik Anhaltspunkte für die Beurteilung; im einzelnen kann sie aber nicht entscheiden, auf welchem der möglichen Wege eine Reaktion verläuft.

Die erste Art „chemischer Metamorphosen", die Rekulé mit besonderem Nachdruck betonte und die präziser zu fassen in letzter Zeit besonders Holmberg[1]) bestrebt zu sein scheint, ist sehr verbreitet: „Wenn zwei Moleküle aufeinander wirken, so ziehen sie sich zunächst vermöge der chemischen Affinitäten an und lagern sich aneinander. Das Verhältnis zwischen den Affinitäten der einzelnen Atome veranlaßt dann, daß Atome in stärksten Zusammenhang kommen, die vorher verschiedenen Molekülen angehört hatten."[2]) Diese Betrachtungsweise, für doppelte Umsetzungen organischer Körper ausschließlich maßgebend[3]), hat in neuerer Zeit bei mehreren bekannten Reaktionen zu spezielleren Vorstellungen geführt. Man erklärt die Substitution am Benzolkern, den Vorgang der Veresterung in diesem Sinn; die Scheiblersche Erklärung des Mechanismus der Azetessigestersynthese gehört hieher. Der erste Akt eines solchen „chemischen Dramas", um mit Schönbein zu reden, ist eine Addition. Deshalb sind auch die Additionsreaktionen in diese Gruppe von Umsetzungen zu stellen. „Bei den Additionsreaktionen bleibt die Reaktion gewissermaßen unvollendet."[4]) Die Additionsverbindungen sind bereits die stabilen Endprodukte. Meistens schließt sich aber an die primäre Addition eine Umlagerung der Bindungsverhältnisse, eine Stabilisierungsreaktion an, die schließlich zur Spaltung des Polymoleküls führt. Auch dieser letzte Teil der komplizierten Reaktion, die Spaltung einer Verbindung in gesättigte Moleküle, tritt häufig selbständig

---

[1]) B. **59**, 125 (1926). [2]) Rekulé A. **106**, 140 (1858). [3]) Wieland R. **41**, 576. [4]) Rekulé A. **106**, 142 (1858).

auf; man denke an die thermische Dissoziation von Salmiak. Beispiele aber, die die mittlere Phase der doppelten Umsetzung, die intramolekulare Umlagerung, in Form eines isolierten Vorganges illustrieren, sind nur in geringer Zahl bekannt; es ist erst in wenigen Fällen endgültig entschieden, ob eine Umlagerung intramolekular erfolgt oder ob sie intermediär über freie Radikale führt. Wieland[5]) hat die Benzidinumlagerung zur ersteren Gruppe gestellt.

Ein Vorgang, der als Zwischenglieder freie Radikale auftreten läßt, ist grundsätzlich verschieden von den bisher erwähnten Reaktionen. Er gehört zur zweiten Art chemischer Umsetzungen, deren wesentliches Merkmal darin besteht, daß das reagierende Molekül sich teilt und die Teile unabhängig voneinander reagieren. Der am meisten vorkommende Spaltungstyp dieser Art ist die elektrolytische Dissoziation der salzartigen Verbindungen. Sehr zu unterscheiden von den hierbei auftretenden geladenen Jonen sind die neutralen Atome oder Gruppen, die aus der thermischen Dissoziation von Gasmolekeln hervorgehen. Neutral sind auch die Spaltstücke, die bei gewissen Reaktionen von homöopolaren, besonders von organischen Verbindungen auftreten, die freien Radikale. Freie Radikale sind von Wieland[6]), von Schlubach[7]) als Zwischenträger chemischer Reaktionen festgestellt worden.

Der Begriff des freien Radikals hat heute nach jahrhundertlanger Entwicklung einen feststehenden Ausdruck erlangt. Wir verstehen darunter, nach Wieland, einen freien ungesättigten Komplex von atomartigem Charakter, in dem ein Element mit abnormer Valenzzahl wirkt. Deshalb hängt die Radikalchemie aufs engste zusammen mit der Valenztheorie. Dem Studium der Radikale ist es vornehmlich zu danken, wenn die Valenztheorie, von groben schematischen Vorstellungen ausgehend, zu immer verfeinerteren Begriffen gelangt.

Das Ziel der folgenden Arbeit war, in einigen neuen Anwendungen einer bekannten Reaktion die Frage nach dem intermediären Auftreten freier Radikale zu entscheiden. Außerdem hat sie aber auch mehrere Tatsachen von valenzchemischem Interesse beigebracht.

---

[5]) B. 48, 1098 (1915). [6]) B. 42, 3020 (1909); B. 55, 1816 (1922); A. 446, 31 (1926). [7]) B. 55, 2892 (1922).

Theoretischer Teil.

Die vorliegende Arbeit handelt von einer Reaktion, die zum ersten Mal von Gomberg ausgeführt worden ist. Gomberg zersetzte Phenylazotriphenylmethan; als Zersetzungsprodukt wurde Tetraphenylmethan isoliert. Wieland gründete auf diese Reaktion eine Darstellungsmethode für Triphenylmethyl[8]) und benützte sie um die Radikale der basischen Triphenylmethanfarbstoffe zu studieren.[9]) Er hatte erkannt, daß sie über freie Radikale führt und dehnte sie auch auf Acyl-azo-triphenylmethane aus.[10]) Die gegenwärtige Arbeit schließt sich an diese letzten Untersuchungen an. Deren Ergebnis war folgendes: Acyl-azo-triphenyl-und -tritolyl-methane zersetzen sich beim Erwärmen ihrer Lösungen auf 50° unter quantitativer Abspaltung von Stickstoff. Führt man die Reaktion in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd oder Stickstoff in einem indifferenten Medium (Xylol) aus, so erhält man als Zersetzungsprodukt einen Körper, der aus dem Ausgangsstoff durch Eliminierung des Stickstoffs entstanden gedacht werden kann.

$$R-CO-N=N-C(C_6H_5)_3 \rightarrow N_2 + R-CO-C(C_6H_5)_3$$

Im Laufe der Zersetzung aromatischer Acyl-azo-triphenylmethane tritt eine luftempfindliche Rotfärbung auf; Derivate des Tri-p-tolyl-methans zeigen diese Farbe nicht. Erfolgt die Zersetzung im Sauerstoffstrom, so resultieren Triphenyl-(Tritolyl-) methyl-peroxyd, die Säure des betreffenden Acyls und etwas Kohlendioxyd. Acylperoxyde konnten nicht gefaßt werden; ihr Auftreten wurde nur bei den Derivaten der Aethylkohlensäure, den einzigen bisher untersuchten Verbindungen mit aliphatischem Acyl, festgestellt.

Meine Untersuchungen erstrecken sich auf Acyl-azo-triphenylmethane, in denen das Acyl durch die Reste der p-Phenyl-benzoesäure (Biphenylsäure), der Isobuttersäure, der Trimethyl-essigsäure (Pivalinsäure) verkörpert ist; ferner wurden die bei der Dehydrierung von Benzol-sulfonyl-

---

[8]) B. **42**, 3020 (1909). [9]) B. **55**, 1816 (1922). [10]) A. **446**, 31 (1926).

hydrazo-triphenylmethan und von Di-benzolsulfon-hydrazin entstehenden Stoffe isoliert und identifiziert.

Der Darstellungsweg dieser Verbindungen ist nicht neu, wenn auch der größere Teil der Stickstoffverbindungen, die er berührt, zum ersten Mal gewonnen wurde. Das Ausgangsmaterial für die weitere Synthese bildet in der Regel der Aethylester der betreffenden Säure. Er wird mit Hydrazinhydrat zum Hydrazid umgesetzt:

$$R{-}CO.OC_2H_5 + NH_2{-}NH_2 \longrightarrow RCO{-}\cdot NH{-}NH_2 + C_2H_5OH$$

Wiederholt wurde der Versuch gemacht an die Stelle dieser langsam verlaufenden Reaktion diejenige zwischen Säurechlorid und Hydrazinhydrat zu setzen; doch wurde dabei trotz großen Hydrazinüberschusses die Stufe des gewünschten primären Hydrazids überschritten. Es entsteht sofort ausschließlich (bei der Biphenylsäure) oder doch hauptsächlich (Pivalinsäure) sekundäres Hydrazid, Di-acyl-hydrazin.

$$2\,R - CO\,Cl + 3\,NH_2 - NH_2 \rightarrow R - CO.NH - NH.CO - R + 2\,NH_2 - NH_3\,Cl$$

Nur das Benzolsulfosäurehydrazid entsteht auf diesem Wege in guter Ausbeute. Die allgemeinen Richtlinien von Th. Curtius[11]) haben sich also auch bei den neuen Anwendungen bewährt.

Die Acyl-triphenyl-methyl-hydrazine erhält man aus den Hydraziden durch Kuppelung mit Triphenylmethylchlorid, wobei Pyridin die entstehende Salzsäure aus dem System entfernt:

$$R - CO\,NH - NH_2 + Cl - C(C_6H_5)_3 \rightarrow R - CO.NH - NH - C(C_6H_5)_3 + HCl$$

$$R - SO_2.NH - NH_2 + Cl - C(C_6H_5)_3 \rightarrow R - SO_2.NH - NH - C(C_6H_5)_3 + HCl$$

Es seien nun zuerst die Derivate der Carbonsäuren weiter verfolgt.

Durch Dehydrierung der Hydrazine gelangt man zu den entsprechenden Azoverbindungen. Als bestes Reagens zur Entfernung der am Stickstoff haftenden Wasserstoffatome hat sich eine etwa normale Chlorkalklösung bewährt.

---

[11]) J. pr. 50, 275 (1894).

Die Ausführung der Reaktion ist im experimentellen Teil eingehend dargestellt. Sie ist deshalb von so großer Wichtigkeit, weil von ihr wesentlich abhängt, ob und wie man den Azokörper bekommt. Die bei der Dehydrierung entstehenden Verbindungen sind durchweg von großer Unbeständigkeit. Insbesondere die hier behandelten aliphatischen Azoverbindungen sind in der „Beständigkeitsreihe" von Wieland [12]) zwischen Benzoyl- und Triphenyl-azotriphenylmethan einzusetzen.

Alle hier untersuchten Azoverbindungen geben schon bei Zimmertemperatur ihren Stickstoff mehr oder weniger rasch ab. Diese Zersetzung ist der eigentliche Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Unter gewissen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt, liefert sie interessante Ergebnisse. Wenn man die schön kristallisierten, kanariengelben Azokörper an der Luft liegen läßt, entstehen daraus über Nacht klebrige, blasige Harze, die aus einem Gewirr von Stoffen bestehen. Einheitlichere Produkte gewinnt man, wenn man sie in indifferenten Lösungsmitteln zersetzt. Zunächst sei der Fall betrachtet, daß die Zersetzung unter Ausschluß von Sauerstoff sich vollzieht. Ob man in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder von Stickstoff arbeitet, ist gleichgültig; die Zersetzungsprodukte sind in beiden Fällen identisch. Der Azokörper wird in einem passenden Mittel (Benzol, Toluol, Xylol, Petroläther, auch Aether) gelöst oder suspendiert und durch Steigerung der Temperatur mit einer erwünschten Geschwindigkeit thermisch zersetzt. Bei dieser Reaktion spaltet sich in allen untersuchten Fällen der Stickstoff quantitativ heraus. Er wurde im Azotometer bestimmt. Die Zersetzungsprodukte sind stickstofffrei.

Aus dem Derivat der Biphenylsäure entsteht bei dieser Zersetzung ein Keton, das p-Phenylbenzoyl-triphenylmethan. Der Reaktionsverlauf, der sich an analoge schon beschriebene Vorgänge [13]) anschließt, erscheint klar. Der zum Molekül praeformierte, doppelt gebundene Stickstoff schüttelt seine Liganden ab und diese gehen nach kurzer freier Wanderschaft miteinander eine Verbindung ein.

---

[12]) A. 446, 33 (1926). [12]) A. 446, 33 (1926).

$$\text{I. } C_6H_5-C_6H_4-CO-N=N-C(C_6H_5)_3 \rightarrow N_2 + C_6H_5 \cdot C_6H_4-\dot{C}O + \dot{C}(C_6H_5)_3$$

$$\text{II. } C_6H_5-C_6H_4-\dot{C}O + \dot{C}(C_6H_5)_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot C_6H_4-\underbrace{CO\ C}(C_6H_5)_3$$

Daß wirklich freie Radikale auftreten, soll später bewiesen werden. — Obwohl in der Chemie des öfteren (bei unsymmetrischen organischen Quecksilberverbindungen z. B.) das Bestreben deutlich wird, symmetrische Verbindungen zu gestalten, wurden keinerlei Anzeichen dafür gefunden, daß sich zwei gleichartige Radikale gegenseitig absättigen. Die Dimeren sind offenbar energetisch nicht begünstigt: Hexaphenylaethan dissoziiert bei Zimmertemperatur, aus Säurechlorid und Natrium (od. K) bilden sich an Stelle der erwarteten Diketone Ester[14]) ungesättigter Glykole.

Die Zersetzung des Isobutyrylkörpers lieferte kein kristallisiertes Produkt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein Harz, das auch nach mehrmonatigem Stehen und nach Behandlung mit den verschiedensten Mitteln keinerlei Kristallisationsansatz zeigt. Die Hochvakuumdestillation brachte keine Klärung. Vermutlich reagieren Triphenylmethyl und Isobutyryl sehr langsam miteinander. Dafür spricht auch die Beständigkeit der roten Radikalfarbe, welche bei der Zersetzung aller hier untersuchten Azokörper bei Sauerstoffausschluß auftritt und welche hernach im Zusammenhang gewürdigt werden soll. Weiter wird diese Ansicht gestützt durch das Ergebnis von mehreren Versuchen, welche auf die synthetische Darstellung des erwarteten Triphenyl-dimethylacetons hinzielten und die keinerlei Erfolg hatten. Die Bildungstendenz des genannten Körpers ist offenbar äußerst gering. Dieser eigentümliche Befund wäre schwer verständlich, wenn nicht Conant[15]) inzwischen einige Ergebnisse seiner Arbeiten auf dem Gebiet der Xanthylradikale veröffentlicht hätte, in denen er mitteilt, daß sekundäre aliphatische Gruppen eine unerwartet starke Valenzbeanspruchung zeigen. Er vergleicht sie mit dem Phenyl. Während aber ß-Benzpinakolin $(C_6H_5)_3C-CO-C_6H_5$ nach der Methode von Schmidlin-Tschitschibabin[16]) und aus

[14]) z. B. Ponzio, J. pr. 63, 368 (1901). [15]) Am. Soc. 48, 1743 (1926).
[16]) B. 39, 638 (1906).

Benzoyl-azo-triphenylmethan[17]) ($C_6H_5CO-N=N-C(C_6H_5)_3$) in guten Ausbeuten leicht zu erhalten ist, haben beim Triphenyl-dimethyl-aceton $(C_6H_5)_3C-CO-CH(CH_3)_2$ beide Methoden versagt. Uebrigens hat schon viel früher v. Braun darauf aufmerksam gemacht, daß dem Isopropylrest große Haftfestigkeit zukommt.[18]) Auf den hier akuten Fall angewandt ist das Ausbleiben des erwarteten Ketons dann so zu erklären, daß der Isopropylrest vom Kohlenstoff der Carbonylgruppe so viel Valenz beansprucht, daß dieser nicht mehr imstande ist den seinerseits gleichfalls in sich ziemlich gesättigten Triphenylmethylkomplex an sich zu ketten.[19]) — Nach langem Stehen an der Luft lassen sich aus dem Harz Triphenylcarbinol und Isobuttersäure isolieren; es sind das dieselben Produkte, die nach Ciamician als Autoxydationsprodukte (am Licht) des Pinakolins (nämlich des Triphenyl-dimethyl-acetons) in Frage kämen.[20])

Die Zersetzung des Pivalinsäureabkömmlings verläuft in völlig neuer Weise. Neben Stickstoff tritt als gasförmiges Zersetzungsprodukt Kohlenoxyd auf. Dieser valenzchemisch sehr interessante Befund deutet darauf hin, daß durch den Eintritt eines neuen Methyls die nunmehr tertiäre Gruppe nur noch so geringe Valenzbeziehungen zur Carbonylgruppe unterhält, daß die stark gelockerte Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung zerbricht. Dieses Ergebnis entspricht ganz den Vorstellungen, die man sich von der Haftfestigkeit des tertiären Butyls nach den Eigenschaften der Pivalinsäure u. a. machen muß. Als Zersetzungsprodukt erhält man in einer Ausbeute von 10—15% Triphenyl-trimethyl-aethan:

$$(CH_3)_3C-CO-N=N-C(C_6H_5)_3 \rightarrow N_2 + CO + (CH_3)_3C-C(C_6H_5)_3$$

---

[17]) A. **446**, 31 u. ff. (1926) Wieland u. vom Hove. [18]) B. **33**, 2728 (1900); s. a. B. **58**, 1360 (1925). [19]) Merkwürdigerweise sagen aber die Daten der Isobuttersäure in Bezug auf Veresterungsgeschwindigkeit anders aus. Der großen Valenzbeanspruchung durch den Isopropylrest nach zu schließen, sollte der Sauerstoff dieser Säure sehr beweglich sein; sie reagiert aber langsamer als z. B. Buttersäure! [Goldschmidt, Ph. Ch. **94**, 233 (1920)]. Auch übertrifft z. B. das Isobutyroin die meisten anderen Acyloïne an Beständigkeit [Bouveault, Bl. (3) **35**, 642 (1906)]. Will man diese Diskrepanz erklären, so kommt man auf den Weg, den Schlenk u. Mark beim Pentaphenylaethyl beschritten haben. (B. **55**, 2285). [20]) B. **48**, 185 (1915).

Der Kohlenwasserstoff ist schon von Hantzsch und K. H. Meyer[21]) erhalten worden. Er schmilzt farblos bei 189° und bleibt auch in siedendem Naphtalin farblos gelöst. — Jedoch verläuft die Zersetzungsreaktion nicht quantitativ in dem formulierten Sinn. Es werden bloß 80% des theoretisch zu erwartenden Kohlenoxyds abgespalten. Der Rest bleibt verschollen.

Es bleibt nun noch eine merkwürdige Erscheinung anzuführen und zu diskutieren, welche die Zersetzungsvorgänge begleitet. Es ist das Auftreten einer eigentümlichen rote Farbe. Diese rotgefärbten Zersetzungslösungen zeigen ein selektives Absorptionsspektrum; es besteht aus einer großen Zahl von Linien, die sich an die D-Linie gegen die kleineren Wellenlängen zu anschließen, die insbesondere den gelben Teil des Spektrums betreffen. Außerdem ist das Triphenylmethylspektrum, d. h. insbesondere die Absorptionsstelle bei 520 μμ zu sehen. Das violette Ende ist verkürzt. — Die rote Färbung zeigt auch sonst die Eigenschaften einer Radikalfarbe. Beim Schütteln mit Luft verschwindet sie um bei einigermaßen konzentrierten Lösungen bald darauf wiederzukehren. (Den Versuch kann man oftmals wiederholen.) Ganz wie die typische Radikalfarbe des Triphenylmethyls verblaßt sie beim Abkühlen der Lösung und kehrt beim Erwärmen zurück.

Was steht nun der Annahme im Wege, daß diese rote Färbung die Farbe des Acylradikals sei? Zunächst ist es die weitgehende (wenn nicht vollständige) Uebereinstimmung von Farbton und Spektrum bei allen untersuchten Substanzen. Ferner ist die Färbung zu beständig —in konzentrierten Lösungen des zersetzten Isobutyryl-azotriphenylmethans bleibt sie 8 Tage bestehen — als daß man sie einem freien Acyl zuschreiben möchte. Dann ist auch nicht einzusehen, warum im Falle des Pivalinsäurekörpers die restlichen 20% Acyl sich weigern sollten ihr Kohlenoxyd abzuspalten, wenn sie als freies Acyl, die über Nacht beständige Rotfärbung bedingend, fortbestehen würden.

Somit ist der Schluß unausbleiblich, daß die rote Zersetzungsfarbe nicht dem Acyl, sondern einem anderen Komplex eigen ist. Diese Auffassung wird gestützt durch die Beobachtung, daß die Farbe immer erst bei

[21]) B. **43**, 339 (1910).

fortgeschrittener Zersetzung auftritt.[22]) Ein sekundärer Vorgang gibt zu ihrem Auftreten Anlaß. Soll die Frage nach der Zusammensetzung des roten Komplexes beantwortet werden, so scheint zunächst der Unterschied zwischen den gefärbten, roten Zersetzungslösungen der Azotriphenylmethane und den hellen, gelben der analogen Tritolylverbindungen eine Handhabe zu bieten. Es scheint dem Triphenylmethyl in irgend einer Form die Rolle des Farbstoffträgers zuzufallen. Dagegen spricht aber, daß neben der roten Farbe das freie, unveränderte Triphenylmethyl sich durch seine Absorptionsstelle zu erkennen gibt. Sicherlich ist die Intensität der Färbung in gewissem Sinn der Menge des vorhandenen Acyls proportional. Beim Pivalinsäurekörper, dessen Zersetzung den größten Teil des Trimethylacetyls durch Kohlenoxydabgabe zerstört, tritt die Färbung erst nach vollendeter Zersetzung hervor und die Reserve dieser Zersetzungslösung an farbbildender Muttersubstanz ist so gering, daß die Färbung schon durch einmaliges Schütteln mit Luft meist endgültig aufgehellt wird. Triphenylacetylazotriphenylmethan gibt bei der Zersetzung Kohlenoxyd quantitativ ab und zeigt keine Rotfärbung.[23]) Das Acyl ist wesentlich für den Farbeffekt. Für sein Ausbleiben bei p-Tolylkörpern ist wohl die größere Reaktionsfähigkeit der Tritolylmethylgruppe verantwortlich zu machen.[24])

Bestimmtere Angaben über die mutmaßliche Zusammensetzung des roten Komplexes zu machen ist noch verfrüht.

Nach dem Bisherigen kann als strenger Beweis für das Auftreten freier Radikale bei der behandelten Reaktion nur der physikalische Nachweis des Triphenylmethylspektrums gelten. Die Beweisführung auf chemischer Grundlage stützt sich auf die Ergebnisse der Zersetzung der verschiedenen Azoverbindungen im Sauerstoffstrom. Gewisse Ergebnisse kehren in allen drei Fällen wieder. Wie schon in der Veröffentlichung von H. Wieland, vom Hove und K. Börner[25]) mitgeteilt ist, entstehen auch hier Triphenylmethylperoxyd, die Säure des betreffenden

---

[22]) Vgl. auch K. Börner, Dissertation Freiburg 1925. [23]) Privatmitteilung von Herrn J. Dennstedt. [24]) Eine gewisse Analogie hat diese Erscheinung im Verhalten der Phenylhydrazide und p-Tolylhydrazide (und -hydrazone) gegenüber Schwefelsäure u. Ferrichlorid. Phenylhydrazid wird bei dieser Behandlung rotviolett, während p-Tolylhydrazide keine Färbung zeigen. Pechmann u. Runge B. **27**, 1667 (1894). [25]) **A. 446**, 31 ff. (1925).

Acyls in isolierbaren Mengen und eine geringe Menge Kohlendioxyd.

Beim p-Phenylbenzoyl-azo-triphenylmethan entsteht weiterhin das Pinakolin, das auch bei sauerstoffloser Zersetzung auftritt. Vom Quaterphenyl, dessen Auftreten die Kohlensäureentwicklung begleiten muß, findet sich so wenig eine Spur wie von den entsprechenden Kohlenwasserstoffen, die bei anderen Azokörpern zu erwarten sind. Es sind ja auch nur wenige Prozente der gesamten Acylmenge, die sich auf diese Weise verändern. Weil man jeweils nur geringe Mengen des Azokörpers zur Zersetzung bringen kann — wegen der Unbeständigkeit der Verbindungen verbietet es sich mehr als 3 g herzustellen; macht man einen größeren Ansatz, so hat sich der Azokörper zersetzt bevor er isoliert ist — muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß die geringen Mengen, die, selbst bei einheitlichem quantitativen Reaktionsverlauf, entstehen können, der analytischen Aufarbeitung entschlüpft sind.

Aus dem Isobutyrylkörper bildet sich auch jetzt kein Pinakolin. Doch ließ sich Di-isobutyryl-peroxyd nachweisen.

Interessant ist das Resultat der Sauerstoff-Zersetzung des Pivalinsäurederivats. Hier findet man bemerkenswerterweise Pivalinsäure-peroxyd in guter Ausbeute. Während das Acyl bei der Zersetzung ohne Sauerstoff sehr rasch Kohlenoxyd abspaltet, wird es — bei langsamer Zersetzung und ständigem Ueberschuß an Sauerstoff — durch ein Molekül Sauerstoff stabilisiert, so daß man es mit über 60% Ausbeute als Peroxyd erhält. Daß es sich wirklich um Acylperoxyd handelt, wurde einwandfrei bewiesen: Zuerst wurde es nach Gelissen[26]) jodometrisch titriert, hierauf mit Alkali verseift und der Verbrauch an Alkali bestimmt. Die beiden Bestimmungsmethoden ergaben denselben numerischen Wert.

1. $(CH_3)_3CO-O-O-COC(CH_3)_3 + 2\,KJ \rightarrow 2\,(CH_3)_3COOK + J_2$
2. $(CH_3)_3CO-O-O-COC(CH_3)_3 + 2\,KOH \rightarrow 2\,(CH_3)_3COOK + H_2O_2$

---

[26]) B. **59**, 63 (1926).

Wasserstoffsuperoxyd wurde analytisch (Ueberchromsäure) nachgewiesen. Isolieren lassen sich diese Peroxyde leider nicht. Sie bilden ölige Substanzen[27]), die sich bei der Vakuumdestillation (0,5—1 mm) zersetzen, wie Versuche mit Di-isobutyrylperoxyd gezeigt haben.

Man erhält bei der Zersetzung des Pivalinsäurederivats im Sauerstoff dreimal so viel Peroxyd, als aus den 20% Acyl, die bei sauerstoffloser Zersetzung ihr Carbonyl behalten, entstehen könnte. Dieser Umstand beweist, daß die Zersetzung ohne Sauerstoff in drei Stufen verläuft:

$$\text{I. } (CH_3)_3C-CO-N=N-C(C_6H_5)_3 \rightarrow N_2 + (CH_3)_3C-\dot{C}O + \dot{C}(C_6H_5)_3$$

$$\text{II. } (CH_3)_3C-\dot{C}O \rightarrow CO + (CH_3)_3\dot{C}$$

$$\text{III. } (CH_3)_3\dot{C} + \dot{C}(C_6H_5)_3 \rightarrow (CH_3)_3C-C(C_6H_5)_3$$

Die Zersetzung im Sauerstoffstrom verläuft ideal:

$$\text{I. } (CH_3)_3C-CO-N=N-C(C_6H_5)_3 \rightarrow N_2 + (CH_3)_3C-\dot{C}O + \dot{C}(C_6H_5)_3$$

$$\text{IIa. } 2(CH_3)_3C-\dot{C}O + O_2 \rightarrow (CH_3)_3C-CO-O-O-CO-C(CH_3)_3$$

$$\text{IIb. } 2(C_6H_5)_3\dot{C} + O_2 \rightarrow (C_6H_5)_3C-O-O-C(C_6H_5)_3$$

Als Resultat der Arbeit ist neuerdings und schärfer als früher der Beweis erbracht, daß die Zersetzung der Acyl-azo-triphenylmethane primär freie Radikale liefert. Denn die Spaltstücke bilden mit Sauerstoff Peroxyde. Triphenylmethylperoxyd ist immer leicht zu isolieren. Das Acylperoxyd ensteht nur in begünstigten Fällen. Bemerkenswert ist, daß Acylperoxyde dann auftreten, wenn kein Pinakolin zu fassen ist. Offenbar bedarf es einer gewissen Reaktionsträgheit des Acyls, damit es vom Sauerstoff, der eine andere Phase innehat, noch unverändert erreicht wird. Die Art dieser Veränderungen ist noch nicht ganz durchsichtig. Einmal besteht sie in der Bildung von Pinakolin, dann auch in der Abstoßung von Kohlenoxyd. Andersgeartete Veränderungen lassen sich vermuten, aber nicht nachweisen.

---

[27]) z. B. Brodie, Proc. XII, 655.

Die Versuche mit Benzolsulfosäurederivaten kamen zu einem raschen Abschluß, weil es nicht möglich war die Azokörper zu fassen. Sie zersetzen sich sofort bei ihrer Bildung. Was man nach der Dehydrierung der Hydrazoverbindungen isoliert, sind stickstofffreie Körper, die ihrer Zusammensetzung nach den Pinakolinen entsprechen; es sind Sulfone. Ihre Bildungsweise läßt sich nicht angeben. Die Frage, ob sie über freie Radikale verläuft oder durch einfache Entbindung von Stickstoff intramolekular vor sich geht, ist ungelöst. Aus Analogiegründen möchte man aber annehmen, daß tatsächlich freie Radikale auftreten, die sich aber sehr rasch und ohne Farbeffekt assoziieren. Bertho [28]) bemerkt gelegentlich seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Säureaziden auf Lösungsmittel, daß die Verknüpfung des Sulfonylrests mit dem Lösungsmittel leichter erfolgt als bei Carbonsäureresten. Es ist daher nicht zu verwundern, daß die Reaktion mit ungesättigten Komplexen um so rascher verläuft.

$$C_6H_5SO_2-NH-NH-C(C_6H_5)_3 \;-2H \rightarrow C_6H_5-SO_2-C(C_6H_5)_3 + N_2$$

$$C_6H_5SO_2-NH-NH-SO_2C_6H_5 \;-2H \rightarrow C_6H_5-SO_2-SO_2-C_6H_5 + N_2$$

[28]) B. **57**, 1138 (1924).

Experimenteller Teil.

I. Ueber p-Phenyl-benzoyl-azo-triphenylmethan.

Darstellung der Paraphenylbenzoesäure $C_6H_5-C_6H_4-COOH$. (nach Rassow.)

Der Weg der Synthese des p-Phenylbenzoyl-azo-triphenylmethans führt naturgemäß über p-Phenyl-benzoësäure. Die Methoden zur Darstellung dieser Säure ergeben keine guten Ausbeuten, obwohl so ziemlich alle theoretischen Möglichkeiten ausprobiert sind. Als die immerhin ertragreichste Art der Gewinnung erscheint diejenige von Doebner[1]), welche Rassow[2]) mit geringen Aenderungen empfiehlt und die auch von Schlenk[3]) übernommen wurde.

Der Gang der Synthese ist folgender: Aus Benzol gewinnt man Biphenyl nach Berthelot[4]). Man leitet Benzoldämpfe durch eine glühende Eisenröhre. Die Apparatur war nach den Angaben von Vanino und Keller[5]) aufgebaut. Die Ausbeute war besser, als nach den Literaturangaben zu vermuten war; ich erhielt bis zu 250 g Biphenyl in 8 Std. Wesentlich für die Erzielung solcher Ausbeuten ist ein gut heizender Ofen; das Eisenrohr muß kräftig rotglühen.

Biphenyl wird mittels konc. Schwefelsäure in die p-Sulfosäure übergeführt. Die Sulfierung hat möglichst beschleunigt zu erfolgen (dauerndes Umschütteln!), weil sonst großenteils p-p'-Disulfosäure entsteht, wie die Erfahrung lehrte (vgl. Engelhardt u. Latschinow[6])). Zur Isolierung der p-Phenyl-benzolsulfosäure benützt man die Schwerlöslichkeit ihres Kupfersalzes. Für die weitere Verarbeitung wird das Kaliumsalz hergestellt.

Die nun folgende Destillation mit Cyanid ist diejenige Operation, welche die schließliche Ausbeute an Biphenylsäure am meisten beeinträchtigt. Außerdem gestaltet sie

---

[1]) A. 172, 109. [2]) A 282, 141. [3]) A. 368, 304. [4]) Ann. chim. phys. (IV) 1866. [5]) Vanino „Präparate" und Keller, Dissertation München 1911. [6]) Z. f. Chemie 1871.

sich sehr zeitraubend, weil jeweils nur geringe Substanzmengen umgesetzt werden können: Um möglichst gleichmäßige Erwärmung zu garantieren, muß das trockene, innige Gemisch von Sulfosalz und Cyanid aus einer Verbrennungsröhre destilliert werden. Retortendestillation liefert geringere Ausbeuten. Statt gelbem Blutlaugensalz (Rassow) wurde Natriumcyanid mit Erfolg angewandt. Als zweckmäßigstes Mischverhältnis wurden auf 1 Mol Sulfosalz 2 Mol Cyanid ausprobiert. Mit diesen Aenderungen bessert sich die Ausbeute etwas.

Die Verseifung des Nitrils geschieht nach Schlenk in einem Gemisch von 100 g Schwefelsäure, 150 g Eisessig und 100 g Wasser. Nach der Umkristallisation aus Eisessig hat man maximal $^2/_5$ des Gewichts vom angewandten Biphenyl als Säure in Händen.

p-Phenyl-benzoesäurehydrazid.

Die Darstellung dieses Hydrazids wurde zunächst vom Chlorid der Säure aus versucht. Es zeigte sich jedoch, daß aus Biphenylsäurechlorid und Hydrazinhydrat das entsprechende Diacyl-hydrazin entsteht. Darum wurde nun Biphenylsäureaethylester als Ausgangsmaterial genommen. Daraus läßt sich dann das gewünschte primäre Hydrazid leicht gewinnen.

1. Biphenylsäurechlorid.

Die Chloridbildung wurde mit Thionylchlorid nach H. Meyer[7]) durchgeführt: Die gepulverte Säure wird in Thionylchlorid gelöst und dann der Ueberschuß an Reagens abgedampft. Der Rückstand erstarrt zu einem kompakten Kristallkuchen. Zur Reinigung wird das Chlorid mit niedrigsiedendem Petrolaether angerieben, dann aus Ligroin umkristallisiert. Für die Analyse wurde das Produkt noch aus trocknem Aceton umkristallisiert.

Analyse: 0,1944 g Sst: 0,0764 g H_2O 0,5114 g CO_2
gef. 4,40 % H 71,75 % C
ber. 4,19 „ 72,05 „ f. $C_{13}H_9OCl$ (216,46)

Das Biphenylsäurechlorid wurde erhalten in Form derber Kristalle vom Schmelzpunkt 113°.

---

[7]) Mo. 22, 417.

2. Di-p-phenylbenzoyl-hydrazin.
$C_6H_5.C_6H_4.CONH-NHCO.C_6H_4.C_6H_5$.

Biphenylsäurechlorid wird in Aceton gelöst und mit einer Acetonlösung von Hydrazinhydrat versetzt. Sofort scheidet sich ein kristalliner Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen wird. Zur Reinigung wird aus Pyridin umkristallisiert. In Eisessig ist die Substanz schwer löslich.

N-Best.: 0,1122 g Sst. liefern 7,2 ccm N_2 (20°, 734 mm korr.)
gef.: 7,22% N
ber.: 7,14% N für $C_{26}H_{20}O_2N_2$ (392)
Schmelzpunkt: 260—270°. (u. Zers.)

3. p-Phenylbenzoesäureaethylester
$C_6H_5.C_6H_4.COOC_2H_5$.

Der Körper ist schon von Doebner dargestellt worden. Hier wurde er zunächst aus dem gerade zu Verfügung stehenden Säurechlorid durch 2stdg. Kochen mit überschüssigem Alkohol gewonnen. Da der Eindampfrückstand nicht kristallisieren wollte, wurde das Produkt im Vakuum destilliert. Der Ester ging bei 10 mm und 178° über. Er erstarrt im Schwert des Destillierkolbens sofort.
Schmelzpunkt: 46°.

Analyse: 79,87% C 6,24% H gefunden
79,61 „ 6,24 „ berechnet.

Bei der Wiederholung der Herstellung des Esters wurde er aus Säure und Alkohol durch Veresterung mittels Chlorwasserstoff dargestellt. Nach der Fällung mit Wasser wird er durch Destillation gereinigt. Man gewinnt so das volle Gewicht der Säure als Ester zurück.

4. p-Phenylbenzoesäure-hydrazid
$C_6H_5.C_6H_4.CONHNH_2$.

Biphenylsäureaethylester wird in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Kühler mit dem $1^1/_2$fachen der berechneten Menge Hydrazinhydrat im Paraffinbad 6—7 Std. lang gekocht. Schon nach 2 Std. bilden sich im Reaktionsgemisch Kristalle aus. Gegen Ende der Reaktion werden Alkohol und Hydrazinüberschuß abgedampft. Der Rückstand stellt einen schneeweißen Kristallkuchen dar. Nach sorgfältigem Zerkleinern desselben wird er mit verd. Alkohol gewaschen und dann aus Alkohol umkristallisiert.

Das Biphenylsäurehydrazid bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 189°. Die Ausbeute beträgt 85—92% d. Theorie.

Analysen: 0,0692 g Sst.: 8,3 ccm N_2 (720,5 (korr.) mm, 19° C)
0,1466 g „ 0,0780 g H_2O 0,3966 g CO_2
gef.: 13,29% N 5,95% H 73,78% C
ber.: 13,21 „ 5,70 „ 73,54 „ f. $C_{13}H_{12}ON_2$ (212).

Das Hydrazid ist lsl. in Benzol, Alkohol, Pyridin; wenig lsl. in Wasser!

p-Phenylbenzoyl-triphenylmethyl-hydrazin
$C_6H_5 . C_6H_4 CO . NH - NH - C(C_6H_5)_3$.

Dieser Hydrazokörper entsteht aus dem eben behandelten Hydrazid und Triphenylchlormethan.

Zur Darstellung löst man Biphenylsäurehydrazid in der 8fachen Menge Pyridin und versetzt mit 1,2 Aequivalenten Triphenylchlormethan in Substanz. Zunächst kühlt sich dann, während Triphenylchlormethan in Lösung geht, die Flüssigkeit ab. Beim Umschütteln macht sich aber die positive Reaktionswärme deutlich bemerkbar. Zur Vervollständigung der Umsetzung läßt man noch 1 Std. in Wasser von 50° stehen. Der bei der Reaktion gebildete Chlorwasserstoff bildet Pyridiniumchlorid. Der Hydrazokörper wird mit Wasser, nach vorherigem Aetherzusatz, gefällt. Er sieht, auch vorsichtig gefällt, noch gelblich aus. Er wird mit verd. Salzsäure und mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Dann bildet der Hydrazokörper eine weiße, kreidige Masse. Unterm Mikroskop erkennt man die Partikel als Konglomerate feiner Nadeln.

Der Schmelzpunkt liegt bei 183°. Er ist auch nach viermaligem Umkristallisieren noch gleich unscharf wie nach dem ersten Mal; er zeigt ja nur die Zersetzung der Substanz an, die unter lebhafter Gasentwicklung statthat. Bei raschem Erhitzen steigt die Temperatur dieses Punktes erheblich. Zur Normierung der Bestimmung des Verflüssigungspunktes dieser sowie ähnlicher, noch zu beschreibender Hydrazo- und Azo-Verbindungen wurde jeweils die Temperatur im Schmelzpunktsbestimmungsapparat regelmäßig um $^1/_2$ Grad pro Sekunde gesteigert. p-Phenylbenzoesäure-triphenylmethyl-hydrazid sintert unter solchen Umständen bei 178° und ist bei 183° klar flüssig.

Analysen: 0,1557 g Subst.: 0,4841 g CO_2 0,0793 g H_2O
0,2018 g „ 11,2 ccm N (20°, 741 mm)
0,1108 g „ 6,3 ccm N (18°, 703 mm)
$C_{32}H_{26}ON_2$ (454) Ber. C 84,54 H 5,77 N 6,19
Gef. „ 84,80 „ 5,69 „ 6,30, 6,17.

p-Phenylbenzoyl-azo-triphenylmethan
$C_6H_5-C_6H_4-CO-N=N-C(C_6H_5)_3$.

Diese Verbindung entsteht aus dem entsprechenden Hydrazin durch Dehydrierung. Die Dehydrierung wurde nach dem Vorbild der Darstellungsweise früher von Wieland und Mitarbeitern untersuchter analoger aromatischer Azoverbindungen mit alkalischer Ferricyanidlösung durchgeführt. Sie gestaltete sich aber in diesem Fall langwieriger als gewöhnlich. Es bestand deshalb die Gefahr, daß ein Teil des unbeständigen Azokörpers bereits wieder zerfallen war, bevor die Hydrazoverbindung quantitativ dehydriert war. Schließlich ergab sich folgendes Verfahren als zweckmäßig:

2 g Hydrazokörper werden in Chloroform zu 15 ccm gelöst, in Eiswasser gekühlt und mit einer gleichfalls gekühlten alkalischen Ferricyanidlösung versetzt. Zur Bereitung der letzteren löst man 5 g Kaliumferricyanid in 15 ccm Wasser und mischt mit $7^1/_2$ ccm einer 2 n-Natronlauge. Die Flüssigkeiten befinden sich in einer 100 g-Flasche mit Glasstöpsel, die man mit Stickstoff füllt und dann 5–6 Std. lang, in ein größeres mit Eiswasser gefülltes Gefäss verpackt, auf der Maschine schüttet. Das Eiswasser wird nach Bedarf erneuert. Zwar färbt sich die Chloroformschicht schon binnen kurzem gelb, doch ist die Dehydrierung erst nach Stunden vollendet. Nun wird die Chloroformschicht abgeschieden, zweimal mit Eiswasser gewaschen, kurz über Chlorkalzium getrocknet und im Vakuum eingedampft. Dabei ist stets, besonders während des Trocknens, gute Kühlung vonnöten. Das Chloroform hinterläßt eine braunrote harzige Substanz, die mit Aether behandelt wird. Ist die Substanz kristallin geworden, so trocknet man sie nach scharfem Absaugen 1 Std. im Schwefelsäureexsiccator.

Versuche, Ferricyankali durch unterbromige Säure zu ersetzen, waren erfolglos; auch Bromwasser liefert sofort ein stickstoffloses Zersetzungsprodukt. Erst später, bei der

Untersuchung des Isobutyrylkörpers, wurde im Chlorkalk ein Mittel gefunden, das allgemein für die Dehydrierung der Acyl-Azoverbindungen sehr geeignet ist. Chlorkalklösung liefert auch beim Biphenylsäurekörper in kurzer Zeit gute Ausbeuten an Azokörper. Jod und Alkali wirkt so langsam wie Ferricyankali und Alkali.

Der Azokörper bildet Kristalle von der Farbe des roten Blutlaugensalzes. Er ist, besonders im Eisschrank, mehrere Stunden haltbar. Bei raschem Erhitzen schmilzt er bei 82° unter sehr heftiger Zersetzung; steigert man die Temperatur langsamer, so verflüssigt sich die Probe schon bei etwa 72°. Die braunrote Farbe verfärbt sich noch vor dem Schmelzen; die Schmelze ist kurze Zeit klar grasgrün; bald verblaßt die Färbung zu einem unansehnlichen Gelb. Beim Erwärmen einer Lösung tritt intensive Rotfärbung auf. Diese Farbvertiefung von orange nach rot bemerkt man schon, wenn die Chloroformlösung bei der Darstellung nicht genügend gekühlt ist; eine Gasentwicklung geht damit Hand in Hand. Lebhaft wird die Zersetzung bei 30°. Das Gas erwies sich als Stickstoff. Gegen Ende der Zersetzung wird die Lösung (z. B. in Xylol) tief granatrot, beinahe undurchsichtig. Wie quantitative Versuche ergaben, ist die Stickstoffabspaltung vollständig; die „Zersetzung im Heizbad" wurde geradezu als Analysenmethode verwendet.

Die Verbindung, welche sich durch die rote Farbe verrät, ist sauerstoffempfindlich; wenn die Lösung mit Luft in Berührung kommt, entfärbt sie sich von oben her: Sie verhält sich wie die Lösung eines typischen Radikals. Wie eine solche rötet sie sich, nachdem man die Rotfärbung durch Schütteln mit Luft zum Verschwinden gebracht hat, bei ruhigem Stehen von neuem: Es werden immer neue Mengen des Radikals nachgebildet. In einem Fall wurde der Farbwechsel zehnmal hintereinander wahrgenommen. Hält man die rote Lösung unter Luftabschluß, in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd oder Stickstoff, so bleibt die Farbe viele Stunden bestehen; schließlich entfärbt sie sich aber trotzdem. Ueber Nacht blieb sie nie bestehen.

Heizbadanalyse.

Bei der Temperaturempfindlichkeit des Azokörpers

ist es angenehm, wenn sich die gewöhnliche Analysenmethode durch eine rascher zu erledigende Operation ersetzen läßt. Man benutzt die Eigenschaft, daß der Körper schon bei niederer Temperatur (in Lösung) quantitativ den Stickstoff abgibt. Der Stickstoffgehalt wurde deshalb so bestimmt:

Man übergießt in einem Rundkölbchen die gewogene Probe Azokörper mit gekühltem Xylol, verschließt mit einem doppelt durchbohrten Gummi und verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd. Das Gasableitungsrohr verbindet man mit einem Azotometer. Ist die Apparatur luftfrei, so stellt man den Zersetzungskolben in ein Becherglas mit Wasser von 40°. Nach 20 Minuten vollendet man die Stickstoffabspaltung, indem man die Temperatur noch etwas steigert.

0,4886 g Sst: 26,2 ccm N_2 (745 mm, 24°)
gef. 6,04% N
ber. 6,19% „ f. $C_{32}H_{24}ON_2$ (452).

Der Reaktionsverlauf ist also, zum mindesten für den Stickstoff, eindeutig. Von dieser Voraussetzung ausgehend kontrolliert das Ergebnis einer Heizbadanalyse die Reinheit des Azokörpers. Der entsprechende Hydrazokörper, das Ausgangsprodukt, gibt unter den Bedingungen der Analyse keinen Stickstoff ab. Erst nach längeren Versuchen war es gelungen den Azokörper rein, ohne Beimengung von unverändertem Hydrazin, herzustellen. Die Ausbeute beträgt nach dem Ferricyankali-Verfahren 40%. Da an Umkristallisation wegen der Zersetzlichkeit des Produktes nicht zu denken ist, kann man nur durch vollständige Zuendeführung der Bildungsreaktion, bestmöglichen Ausschluß von Sauerstoff bei der Darstellung, gute Kühlung und rasches Arbeiten bei der Isolierung einer genügenden Homogenität des Produkts Vorschub leisten.

Die Zersetzungsprodukte.

Es gelang nicht, die ersten Bruchstücke des Azokörpers zu fassen, vom Stickstoff abgesehen. Die Radikale verändern sich sehr rasch. Um die Produkte der

Zersetzung bei Ausschluß von Sauerstoff

zu isolieren, wurde die rote Lösung bis zum nächsten Morgen sich selber überlassen. Sie war dann durchaus entfärbt. Das Lösungsmittel (Xylol, Petrolaether, Benzol) wurde bei niederer Temperatur entfernt und das übrigbleibende Harz mit Petrolaether niederer Fraktion behandelt. Man konnte so eine geringe Menge kristallisierter Substanz gewinnen, die aus Benzol und Alkohol umkristallisiert wurde. Es handelt sich, wie die Analyse ergab, um p-Phenyl-benzpinakolin (p-Phenyl-benzoyl-triphenylmethan) vom Schmelzpunkt 178°. Die Substanz bildet farblose körnige Kristalle und wird in einer Ausbeute von durchschnittlich 30% erhalten. Mit konz. Schwefelsäure zeigt sie intensiv gelbe Halochromiefärbung. Schon im Schwefelsäureexsiccator färbt sie sich gelblich. Im übrigen ist jede Lösung farblos.

Elementaranalyse:

0,0853 g Sst: 0,2834 g CO_2 0,0447 g H_2O

gef. 90,61% C 5,86% H

ber. 90,53 „ 5,70 „ f. $C_{32}H_{24}O$ (424).

Zersetzung im Sauerstoffstrom.

Während die Zersetzung unter Kohlendioxyd oder Stickstoff nur einen kristallisierten Körper liefert, findet sich nach der Zersetzung an der Luft oder besser im Sauerstoffstrom ein Gemisch von drei Substanzen im Rückstand. Schon beim Abkühlen der Zersetzungslösung kristallisiert Triphenylmethyl-peroxyd teilweise aus. Der Schmelzpunkt liegt nach durchgreifender Reinigung bei 186—187°. Wenn man rasch erhitzt, macht der Schmelzvorgang den Eindruck einer leichten Verpuffung; die Schmelze ist rotbraun. Außer der charakteristischen Kristallform sicherte eine Mischschmelzpunktsbestimmung die Identität der Substanz mit Triphenylmethylperoxyd.

Durch Ausschüttelung mit Alkali wurde den eingedampften Xylollaugen Biphenylsäure entzogen. Nach zweimaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 220°. Es läßt sich auch aus den alkalischen Oxydationslösungen Biphenylsäure durch Ansäuern fällen: Ein Teil des Azokörpers fällt schon während der Darstellung der Zersetzung anheim. So wird die mangelhafte Ausbeute verständlich.

Neben Peroxyd und Säure wurde auch bei Sauerstoff-Zersetzung Pinakolin isoliert.

An gasförmigen Produkten entweichen Stickstoff und Kohlendioxyd. Letzteres bestimmt man, indem man den aus dem Zersetzungsgefäß austretenden Gasstrom durch Barytwasser leitet. (Péligotröhren!)

Ein Beispiel möge die quantitativen Verhältnisse beleuchten: 0,2738 g Azokörper wurden im Sauerstoffstrom in Xylol bei 60° zersetzt:

2,8 mg Kohlendioxyd in Barytwasser absorbiert (11% d. Th.),
60—70 mg Triphenylmethylperoxyd (ca. 40%),
46,2 mg Biphenylsäure (39%),
ca. 10 mg Pinakolin (4% d. Th.).
Der Rest kristallisiert nicht.

Absorptionsspektrum der roten Lösung in Xylol.

Die rote Lösung wurde im durchfallenden Licht einer elektrischen Lampe mit dem Taschenspektroskop von Schmidt und Haensch, Berlin betrachtet.

Zunächt läßt die Lösung nur rotes Licht (610—730 μμ) durchtreten. In dem Maße als die Intensität der Färbung abnimmt tritt auch das übrige Spektrum hervor. Schließlich ist es vollkommen sichtbar bis auf einen kräftigen Absorptionsbereich, der Gelb und Orange betrifft und einen schmäleren Streifen in der Mitte des Grün (um 600 μμ und bei 520 μμ).

II. Ueber Isobutyryl-azo-triphenylmethan.

Darstellung von Isobutyryl-triphenylmethyl-hydrazin.

$$(CH_3)_2CH-CO-NH-NH-C(C_6H_5)_3$$

Isobuttersäurehydrazid wurde nach Stollé[8]) gewonnen. Isobuttersäureaethylester wird drei Tage lang mit Hydrazinhydrat gekocht.

Das Isobutyryl-triphenylmethyl-hydrazin erhält man durch Eintragen von Triphenylchlormethan in eine gesättigte, kalte Lösung von Isobuttersäurehydrazid

[8]) J. pr. 69, 497.

in Pyridin. Die Umsetzung geht alsbald unter leichter Erwärmung vor sich. Das Reaktionsprodukt kristallisiert aus und bildet ein festes Kristallgefüge. Nach dem Auswaschen des Pyridins wird aus Benzol umkristallisiert. (Alkohol ist nicht zu empfehlen, weil er in der Hitze mit dem überschüssigen Triphenylchlormethan ziemlich schwerlöslichen Carbinolaether bildet.) 5 g Hydrazid ergaben 10—14 g Hydrazoverbindung.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 171 und 172°.

Analysen des Hydrazokörpers ($C_{23}H_{24}ON_2$) (344):

0,1213 g Sst: 9,4 ccm N_2 (708 mm, 22°)

0,1020 g „ 0,3009 g CO_2 0,0674 g H_2O

gefunden: 8,18% N 80,45% C 7,39% H

ber.: 8,14 „ 80,18 „ 7,03 „

Die Substanz ist löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, Chloroform; wenig in Pyridin; fast gar nicht in Aether, Petrolaether, Wasser. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte sofort reduziert. Die Substanz bildet nicht besonders eindrucksvolle Kristalle; unterm Mikroskop bemerkt man sternförmig gehäufte Kristallnadeln.

Isobutyryl-azo-triphenylmethan

$(CH_3)_2CH-CO-N=N-C(C_6H_5)_3$.

Die Dehydrierung des Hydrazokörpers wurde zunächst mit Ferricyankali vergeblich versucht; Brom in Chloroform wirkt auch nicht, Bromwasser ruft eine Gasentwicklung hervor. (Aus dem Reaktionsprodukt wurde Triphenylcarbinol isoliert.) Silberoxyd reagiert bei tiefer Temperatur zu langsam, bei Zimmertemperatur färbt sich die Chloroformlösung zwar deutlich gelb, jedoch zeigt der entstandene Azokörper durch Stickstoffabgabe seine Zersetzung an. Endlich fand sich in der wässerigen Chlorkalklösung das gesuchte Dehydrierungsmittel. Der Oxydationswert der Chlorkalklösung wurde vor der Verwendung durch jodometrische Titration bestimmt.

Man kann die Dehydrierung des Hydrazokörpers entweder in Chloroform oder in Aether ausführen. Der einzige Vorteil des ersteren Verfahrens ist der, daß die Reaktion etwas rascher vonstatten geht. Dafür bedarf es eines Vielfachen an Zeit um das Chloroform abzudampfen, verglichen mit der zur Entfernung des Aethers notwendigen

Zeit. Der Hauptvorteil bei Verwendung des Aethers liegt aber darin, daß der Azokörper sofort kristallisiert gewonnen wird. Gerade die harzige Masse, welche Chloroform hinterläßt, ist äußerst temperaturempfindlich. Es sei darum nur die Aethermethode beschrieben.

Der Hydrazokörper wird in fein zerriebenem Zustande in Aether suspendiert und die ungefähr nötige Menge Chlorkalklösung hinzugefügt. Nun wird unter Kühlung mit Eiswasser (für unvorhergesehene Fälle Kältemischung bereit halten!) Kohlendioxyd eingeleitet. Erst jetzt beginnt die Reaktion. Die Suspension wird zur klaren Lösung. (Nötigenfalls fügt man noch etwas Chlorkalklösung hinzu; ein Ueberschuß schadet nichts.) Sobald die gelbe aetherische Schicht klar geworden ist, ist die Dehydrierung vollendet, weil sich nur der Azokörper, nicht aber der Hydrazokörper im Aether löst. Die Prozedur ist in 1/4 Std. beendet. Die Chlorkalklösung wird im Kältegemisch ausgefroren, der Aether, dessen gelbe Farbe den Gehalt an Azokörper verrät, im Vakuum verdampft. Der Azokörper erscheint in kanariengelben Kristallen. Sie werden mit gut vorgekühltem Alkohol (— 15°) angerieben, abgesaugt, einmal nachgewaschen und trockengesaugt, hierauf im Vakuum 1—2 Std. getrocknet. Aus 2 g Hydrazokörper erhält man so 1,4 g Azoverbindung.

Heizbadanalyse: 0,50; 0,0852 g Sst: 39,6 ccm N_2 (703 mm. 22°); 6,7 ccm N_2 (709 mm, 23°).

gef.: 8,30%; 8,26% N
ber. f. $C_{23}H_{22}ON_2$ (342): 8,19% N.

Der Azokörper bildet gelbe Kristalle von rhombischem Umriß, die bei 60—61° unter intensiver Rotfärbung schmelzen. In Form trockener Kristalle ist er einige Stunden auch bei 20° beständig; bei längerem Aufbewahren zerläuft er zu einer blasigen Harzmasse, aus der kein kristallisiertes Produkt zu erhalten war. Wenn Lösungsmittel anhaftet oder in Lösung geht die Verbindung schon unter 0° zugrunde. Noch bei — 7° wurde an einer konzentrierten Lösung deutliche Gasentwicklung konstatiert. Dieser Azokörper ist zersetzlicher als der Biphenylsäurekörper.

Die rote Färbung, die auch bei der Zersetzung dieser Verbindung auftritt, wurde hier noch schärfer als früher

als vollkommenes Analogon der Triphenylmethylfärbung erkannt: Auch wenn die Stickstoffentwicklung ganz aufgehört hat, färbt sich die Lösung nach Entfärbung durch Schütteln mit Luft von neuem rot. Kühlt man die rote Lösung in der Kältemischung ab, so hellt sich die Färbung sehr bedeutend auf; bei neuem Erwärmen kehrt sie in der alten Intensität zurück. Sie ist ungewöhnlich beständig; bei Luftausschluß in vollkommen wasserfreiem Lösungsmittel hält sie sich 8 Tage lang.

Die Zersetzungsprodukte.

Die Zersetzung unter Sauerstoffausschluß lieferte bei diesem Azokörper kein kristallisiertes ordnungsgemäßes Produkt. Sehr zahlreiche Versuche ein solches zu isolieren waren trotz aller Mühe vergeblich. Es würde ermüden, wollte man die vielen Versuche eingehend beschreiben. Es seien nur die Ergebnisse mitgeteilt.

Zersetzt man den Azokörper in gewöhnlichem absolutem Lösungsmittel, so erhält man immer etwas Triphenylmethylcarbinol. Das Lösungsmittel enthält offenbar noch etwas Wasser. Wenn man Aether verwendet, der einen Tag lang über frischem Natrium in gut verschlossener Flasche sich befand, so bleibt die rote Zersetzungsfarbe eine Woche lang bestehen. Bringt man die rote Lösung dann an die Luft, so entfärbt sie sich und eine geringe Menge Triphenylmethylperoxyd fällt aus. Die Hochvakuumdestillation des eingedampften Filtrats liefert Triphenylmethan. (Mischschmelzpunkt 93°.) Destilliert man Rückstände, die längere Zeit an der Luft lagen oder die im Laufe der Aufarbeitung mit Alkohol in Berührung kamen, so findet sich im Hochvakuumdestillat daneben Carbinol. Wird die Lösung des zersetzten Azokörpers unter Luftausschluß eingedampft, so resultiert als Rückstand der roten Lösung ein braunes Harz. Mit Petrolaether behandelt hinterbleibt eine farblose Substanz, die sich in Benzol gelb auflöst und an der Luft trübt. Es handelt sich wohl um Hexaphenylaethan; zur genaueren Identifizierung reichte die Menge nicht aus. Wenn die Zersetzungsrückstände einige Tage an der Luft liegen, beginnen sie nach Isobuttersäure zu riechen und röten nasses blaues Lackmus-

papier. Isobuttersäure läßt sich mit Natronlauge herauslösen. Kristallisationsansätze zeigt das Harz auch nach Monaten nicht.

Nachdem also das erwartete Pinakolin nicht zu haben war, wurde nach Isobutyrylaldehyd gefahndet. Wiederholt verlief die Probe mit fuchsinschwefliger Säure in Alkohol positiv (die Substanz selbst geprüft). Ein Semicarbazon oder p-Nitrophenylhydrazon ließ sich aber nicht erhalten, auch nicht mit dem Wasserdampfdestillat, wenn dieses auch nach Isobutyrylaldehyd zu riechen scheint. Eine Orientierungsprobe, mit sehr verdünnter wässeriger Lösung des Aldehyds ausgeführt, liefert sofort Isobutyryl-p-Nitrophenyl-hzdrazon in großen gelben Flocken.

Zersetzt man die Substanz ohne Lösungsmittel, so bekommt man (die Zersetzung verläuft unter diesen Umständen innerhalb eines Bruchteils einer Minute unter starker Erwärmung) ein klares, rotbraunes Harz. In viel Petrolaether gelöst und an der Luft eingedunstet bleibt es unverändert, ohne daß Peroxyd entsteht. In Xylol oder Anisol erhitzt, zeigt sich keine Farbvertiefung. Es ist daher fraglos höchst merkwürdig, daß beim Erhitzen mit Wasser oder in Naphtalin gelöst oder für sich erhitzt das Harz sich tief rot färbt. Die Lösung in siedendem Naphtalin gebärdet sich wie eine Radikallösung. Sie zeigt selektive Absorption, hellt sich beim Abkühlen auf, verliert den roten Farbton beim Schütteln mit Luft. Allerdings ist die Farbe (bei verdünnteren Lösungen) sehr vergänglich. Sehr rasch wird die prächtig rote Lösung unansehnlich braun.

Zersetzt man den Azokörper in Alkohol, so lassen sich Isobuttersäureester und Triphenylcarbinolaether isolieren. Eine Rotfärbung ist bei dieser Zersetzung nicht zu beobachten.

Um die Untersuchungen über die sauerstofflose Zersetzung einem Ende zuzuführen, wurde versucht, das erwartete Pinakolin auf einem anderen Wege herzustellen und seine mutmaßlich merkwürdigen Eigenschaften zu studieren. Schmidlin und Tschitschibabin haben ß-Benzpinakolin aus Triphenylmethyl-magnesium-chlorid dargestellt, indem sie es mit Benzoesäureaethylester versetzten. Hier wurde ganz analog mit Isobuttersäureester gearbeitet. Nach der Zersetzung der Grignardverbindung

mit Salzsäure, unter strengem Ausschluß von Luft, konnte sehr schönes Triphenylmethan in großen Kristallen und mit guter Ausbeute isoliert werden. Der Ester war überhaupt nicht in Reaktion getreten; er konnte unverändert wieder gewonnen werden, Siedepunkt 111°. Er war 2 Stunden lang mit der in Benzol gelösten Magnesiumverbindnng auf dem Wasserbad erwärmt worden.

Ebensowenig führte ein Versuch zum Ziel, der Natrium zur Anwendung brachte. Es entstand das „vermeintliche Hexaphenylaethan" (von Ullmann). Schmelzpunkt 228°.

Die Zersetzung im Sauerstoffstrom ging in der Regel in Aether vor sich. Dieses Lösungsmittel bietet vor Benzol den Vorteil, daß Triphenylmethylperoxyd sofort quantitativ ausfällt. Es war nicht nötig die Zersetzung durch besondere Erwärmung einzuleiten; bei Zimmertemperatur hält die Reaktionsgeschwindigkeit gerade das rechte Maß ein.

Aus 1 g Azokörper entstanden 0,2—0,4 g Triphenylmethylperoxyd. Es entwickeln sich geringe Mengen Kohlensäure. Pinakolin war nicht zu finden. Durch Ausschütteln mit Sodalösung wurde dem öligen Eindampfrückstand Isobuttersäure entzogen. Die ursprüngliche aetherische Lösung roch jedoch keineswegs nach Isobuttersäure. Sie riecht stechend, leicht an Ozon erinnernd. Wie sich zeigte, entwickelt sie Peroxydeigenschaften; sie macht aus Kaliumjodid Jod frei. Da Triphenylmethylperoxyd in Aether unlöslich ist, kommt nur das Peroxyd der Isobuttersäure in Frage. Dieses Di-isobutyryl-peroxyd ist noch nicht dargestellt. Es wurde versucht das Peroxyd durch Destillation (0,5—1 mm) von seinen Beimengungen zu befreien; es konnte aber nur Isobuttersäure übergetrieben werden. Später destillierten Spuren von Phenol, zurück blieb Triphenylcarbinol. Das Di-isobutyryl-peroxyd hatte sich augenscheinlich zersetzt. Das Destillat zeigte keine Peroxydreaktion.

Gelegentlich eines neuen Versuchs wurden die quantitativen Gesichtspunkte berücksichtigt:

1,07 g Azokörper wurden zersetzt.

0,22 g Triphenylmethylperoxyd wurden isoliert.

0,065 g Acylperoxyd wurden durch Titration nach Gelissen festgestellt (den 0,22 g Triph.-peroxyd wären 0,071 g Acyl-peroxyd aequivalent.)

0,0084 g CO_2 in Barytwasser aufgefangen (6% d. Th.).

Zur Bestimmung des Acylperoxyds wurde eine abgewogene Menge des Verdunstungsrückstands der aetherischen Zersetzungslösung in einer reichlichen Menge stabilisierten Azetons gelöst, mit einigen Tropfen einer konzentrierten wässerigen Lösung von Kaliumjodid versetzt und nach ½ stündigem Stehen im geschlossenen Gefäß das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfatlösung titriert.

Das entstehende Kohlendioxyd wurde in titrierter $Ba(OH)_2$-Lösung aufgefangen. Nach der Absorption wurde letztere wieder titriert. Der Unterschied gegenüber der ersten Titration (Phenolphtalein!) entspricht dem Verbrauch an Lauge durch die Kohlensäure (Titrationen in der Kälte).

III. Ueber Trimethylacetyl-azo-triphenylmethan.

Pivalinsäure $(CH_3)_3C-COOH$.

Zur Darstellung der Pivalinsäure wurde Aceton nach Holleman[9]) in Pinakon verwandelt, dieses nach einer Vorschrift von Scholl und Schibig[10]) mit konz. Schwefelsäure zu Pinakolin umgewandelt und daraus durch Oxydation Pivalinsäure gewonnen. Die Ausbeuten dieser Oxydation lassen zu wünschen übrig. Zuerst wurde sie mit Bichromat[11]), später mit Hypobromit durchgeführt[12]); die Ausbeute ist in letzterem Falle etwas besser. Der größte Teil der für die Untersuchungen verwandten Pivalinsäure wurde von Kahlbaum bezogen.

Pivalinsäure hydrazid.

Das Hydrazid der Pivalinsäure wurde zuerst aus dem Chlorid der Säure zu gewinnen versucht, da schon früher festgestellt worden war, daß das Amid dieser Säure nicht aus dem Ester zu gewinnen ist.[13]) Die mangelhafte Ausbeute dieses Verfahrens wurde aber doch zum Anlaß des Versuches der Verwendung von Ester. Dieser Weg liefert wie gewöhnlich gute Erträgnisse.

---

[9]) R. **25**, 206 (1906). [10]) B. **28**, 1364. [11]) Reformatzky B. **23**, 1596. [12]) Richard u. Langlais C. 1910 (2) 448. [13]) H. Mayer, M. **27**, 36.

1. Pivalinsäurechlorid.

Die Darstellung des Chlorids erfolgte mittels Thionylchlorid unter sinngemäßer Anwendung der Methode von Meyer. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

2. Symmetrisches secundäres Pivalinsäurehydrazid.

Es entsteht direkt aus Säurechlorid und Hydrazinhydrat in ziemlich heftiger Reaktion; deshalb ist die Verwendung eines Verdünnungsmittels anzuraten. Man erhält dieses Di-trimethylacetyl-hydrazin in guter Ausbeute in Form farbloser Nadeln; bei langsamer Kristallisation aus Alkohol entsteht es in großen keilförmigen, langgestreckten Kristallen. In Aether und Wasser ist es fast unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 222°.

Analyse: 0,0788 g Sst.: 10,4 ccm N_2 (698 mm, 24°)
gef. 14,25% N
ber. 14,00 „ f. $C_{10}H_{20}O_2N_2$ (200).

3. Pivalinsäureaethylester $(CH_3)_3C-COOC_2H_5$.

Die Veresterung der Pivalinsäure, deren Reaktionsgeschwindigkeit von Goldschmidt eingehend studiert wurde, wurde durch Einleiten von Salzsäuregas katalysiert. Die Ausbeute ist zufriedenstellend.

4. Pivalinsäurehydrazid $(CH_3)_3C-CONH-NH_2$.

Dieser Körper war zuerst als Nebenprodukt der Umsetzung zwischen Trimethylacetylchlorid und Hydrazinhydrat gewonnen worden. Er wurde vom secundären Hydrazid und vom Hydraziniumchlorid durch Vakuumdestillation getrennt. Jedoch ist er, obwohl nur mit 30% Ausbeute zu erlangen, nach dieser Methode nicht rein zu erhalten. Es sublimiert das Hydraziniumsalz mit über.

Das Hydrazid wurde deshalb später dargestellt aus Ester und Hydrazin. Die Umsetzung verläuft aber sehr langsam. „Je verzweigter die Kohlenstoffkette, um so kleiner ist die Reaktionsgeschwindigkeit“;[14]) wie für die Veresterung so gilt der Satz auch für die Hydrazidbildung. Nach 70stündigem Kochen ist sie erst zu einem Drittel vollendet. Die schließliche Darstellungsmethode nahm daher das Einschlußrohr zu Hilfe:

[14]) Ph. Ch. **94**, 235 (1920) Goldschmidt.

Man erhitzt $1^1/_3$ Mol Hydrazinhydrat mit 1 Mol Pivalinsäureaethylester im Einschlußrohr auf 140°. Nach 8 Std. ist die Schichtung der Flüssigkeiten verschwunden. Aus der Lösung im Alkohol, der bei der Reaktion entsteht, wird das Hydrazid durch Destillation gewonnen. Es geht unter 12 mm Druck bei 113° über, bildet farblose, fettige Blättchen, die bei 65° schmelzen und in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Aether mehr oder weniger leicht löslich sind. Es ist hygroskopisch. In seinen Eigenschaften schließt sich dieses Hydrazid eng an Propionsäurehydrazid an.

Analyse: 0,1170 g Sst. 25,9 ccm N_2 (716 mm, 22°)
gef. 24,13% N_2
ber. 24,13% „ f. $C_5H_{12}ON_2$ (116)

Trimethylacetyl-triphenylmethyl-hydrazin.

$$(CH_3)_3C-CO-NH-NH-C(C_6H_5)_3$$

Die Umsetzung des Hydrazids mit Triphenylchlormethan erfolgt in der bekannten Weise in Pyridin. Der entstehende Hydrazokörper bot eine Ueberraschung durch seine Aetherlöslichkeit. Bei seiner Fällung aus der Pyridinlösung darf deshalb kein Aether zugesetzt werden.

Der anfänglichen, der Unkenntnis dieser Eigenschaft zuzuschreibenden Mißerfolge wegen wurde die Umsetzung auch nach einer anderen Methode ausgeführt, nämlich mit der doppelten Menge Hydrazid in Benzol:

$$2\ (CH_3)_3C-CONH-NH_2 + Cl-C(C_6H_5)_3 \rightarrow$$
$$(CH_3)_3C-CO-NH\,NH-C(C_6H_5)_3 +$$
$$(CH_3)_3CO-NH\,NH_3Cl$$

Das salzsaure Hydrazid scheidet sich aus der Benzollösung aus; seine Fällung wird durch Aether vervollständigt. Es bildet ein farbloses, blätteriges Produkt und schmilzt bei 186—189° unter Gasentwicklung. Aus der Benzol-Aetherlösung kommt beim Vertreiben des Lösungsmittels ein fadenziehendes Harz, das beim Anreiben mit Aether zu einem weißen Körper wird, der sich als identisch mit dem nach der vorigen Methode erhaltenen Produkt erweist.

Der Hydrazokörper ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich. Er wurde aus Alkohol umkristallisiert; er erscheint dann in Form gedrungener Stäbchen vom Schmelzp. 123°.

Trimethylacetyl-azo-triphenylmethan.

Die Darstellung des Azokörpers war nicht mehr schwierig, als die Analyse gezeigt hatte, daß das Ausgangsprodukt, der Hydrazokörper, in reiner Form vorlag.

Analyse des Hydrazokörpers:

0,1115 g Sst.: 8,2 ccm N_2 (704 mm (korr.) 24°)
gef. 7,83% N_2
ber. f. $C_{24}H_{26}ON_2$ (358): 7,83 „

Zur Dehydrierung wurde die Chlorkalkmethode in Aether angewandt, die beim Isobutyrylkörper beschrieben ist. Zu bemerken ist, daß der vorliegende Azokörper leichter in Alkohol löslich ist als sein Vorgänger. An Zersetzlichkeit steht er ihm nicht nach. Seine Aetherlöslichkeit ist etwas geringer. Die gelben Kristalle schmelzen bei 71° zu einer blutroten Flüssigkeit, unter Gasentwicklung.

Heizbadanalysen.

Die Heizbadanalysen ergaben sonderbarerweise viel zu hohe Werte für den Stickstoffgehalt. Das entwickelte Gas wurde daraufhin analytisch untersucht. Es zeigte sich, daß es mit blauer Flamme, wenn auch schlecht, brennt. Es konnte sich nach der allgemeinen Sachlage nur um eine Beimengung von Kohlenoxyd handeln. Tatsächlich wurde ein beträchtlicher Prozentsatz des Gases von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbiert.

1. 0,1780 g Subst.: 21,8 ccm $N_2 + CO$ (statt 15,0 ccm N_2)
Gasanalyse: 19,6 ccm Gas wurden untersucht.
11,9 „ verblieben nach der Kontraktion (Stickstoff).
7,7 „ wurden absorbiert (Kohlenoxyd).
61% des Gasgemisches ist Stickstoff. Für den Azokörper ergibt sich dann:
gef. 8,15% N
ber. 7,9 „ f. $C_{24}H_{24}ON_2$ (356).

2. 0,2175 g Sst.: 26,6 ccm Gas.
Gasanalyse: 26,1 ccm Gas wurden untersucht.
16,6 „ werden nicht absorbiert.
63,7% des Gasgemisches ist Stickstoff. Für den Azokörper ergibt sich daraus ein Stickstoffgehalt von 8,19% (ber. 7,9% N).

Analyse nach Dumas.

Zur Sicherstellung des Ergebnisses der Gasanalysen wurde eine normale Stickstoffbestimmung nach Dumas unternommen. Sie hatte trotz der Temperaturempfindlichkeit der Analysensubstanz einen überraschend guten Erfolg.

0,0989 g Sst.: 7,5 ccm N_2 (704 mm korr., 24° C.)
gef. 8,07% N (ber. 7,9%).

Es besteht somit kein Zweifel, daß neben der Stickstoffabspaltung, welche wie gewöhnlich quantitativ verläuft, der größte Teil des sich zersetzenden Azokörpers (ca. 80%) auch noch seine Carbonylgruppe in Form von Kohlenoxyd abgliedert.

Die Zersetzungsprodukte.

Zersetzung unter Ausschluß von Sauerstoff.

Wie bei den anderen Azoverbindungen tritt auch bei dieser bei Luftausschluß eine sonderbare Rotfärbung auf. Sehr merkwürdig ist, daß sie hier erst nach vollzogener Zersetzung erscheint, während sie bei den anderen Azokörpern doch schon gegen Ende der Stickstoffentwicklung sichtbar wird. Die rote Lösung hat ein ausgesprochenes Absorptionsspektrum, das dem der früher betrachteten Zersetzungslösungen zum Verwechseln gleicht. Die Absorptionslinien häufen sich im Gebiet zwischen 580 und 590 μμ. Bei 520 μμ ist die spezifische Absorptionsstelle des Triphenylmethyls zu sehen. Das violette Ende ist fast verschwunden. Auch im übrigen zeigt die rote Lösung alle Eigentümlichkeiten der beschriebenen Fälle; doch erscheint sie weniger dicht, etwas frischer rot. Die Färbung verblaßt im Laufe von zwei Tagen von selbst.

Beim Verdunsten der Zersetzungslaugen, die in Aether oder Petrolaether, unter Kohlendioxyd oder Stickstoff erhalten wurden, hinterbleiben farblose Kristalle, in zähes Harz eingebettet. Der Schmelzpunkt des aus Benzol und Alkohol wiederholt umkristallisierten Produkts liegt bei 189½°. Es ensteht in einer Ausbeute von 10% auf die Gewichtsmenge des zersetzten Azokörpers berechnet.

Mikroanalyse: 4,056 mg Sst.: 2,90 mg H_2O 13,67 mg CO_2
gef. 8,00% H 91,92% C
f. $C_{23}H_{24}$ (300) ber. 8,00 „ 92,00 „

Der Kohlenwasserstoff ist α-Trimethyl-ß-Triphenyl-aethan, wie die Analyse beweist. In der Literatur findet sich sein Schmelzpunkt zu 185° angegeben.[15])

Zersetzung im Sauerstoffstrom.

1,2 g Azokörper wurden in absolutem Aether im mäßigen Sauerstoffstrom bei niederer Temperatur (0° — +10°) im Verlauf von 3 Stunden zersetzt. Es schieden sich 0,2 g Triphenylmethylperoxyd aus.

In der Barytvorlage wurden 0,12 Mol CO_2 (auf 1 Mol Azokörper berechnet) aufgefangen.

Im Filtrat vom Triphenylmethylperoxyd gibt sich das Acylperoxyd durch seinen charakteristischen Geruch zu erkennen. 1 ccm der im Sauerstoffstrom auf 5 ccm eingedickten Aetherlösung wurde mit Azeton auf 5 ccm verdünnt und nach der Methode von Gelissen[16]) titriert. Der erste Versuch war vor der Titration $^1/_2$ Std. gestanden. Die Ausscheidung von Jod erfolgt nicht sofort vollständig! Die beiden anderen Versuche wurden nach Zusatz von Kaliumjodid kurz erwärmt; die Titration kann dann schon nach wenigen Minuten erfolgen, ohne daß im Resultat Differenzen gegenüber der ersten Bestimmung auftreten.

Es wurde je 1 ccm Peroxydlösung titriert. Der Verbrauch an Thiosulfat war folgender:

0,85 ccm 0,90 ccm 0,90 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Berechnet man hieraus die gesamte Menge des erhaltenen Peroxyds, so ergibt sich eine Ausbeute von etwa 60% der Theorie.

Um zu beweisen, daß tatsächlich Acylperoxyd entstanden ist, wurden gleiche Mengen der Azetonlösung einmal jodometrisch, das andere Mal azidimetrisch bestimmt. Die Titration mit Thiosulfat verläuft vollkommen neutral, wie auch die vorhergehende Umsetzung mit Jodkali. Wenn nach der Operation die Flüssigkeit sauer reagiert, so kann es sich nur um vorher schon vorhanden gewesene Säure handeln. Ihre Menge wurde azidimetrisch bestimmt (Phenolphtalein als Indikator) und vom Resultat der zweiten Titration abgezogen. Diese zweite Titration verläuft sehr glatt. Die Neutralisation der schon vorhandenen Säure

[15]) B. **43**, 339 (1910). [16]) B. **59**, 63 (1925) Gelissen und Hermans.

und die Verseifung des Acylperoxyds verlaufen in einem Zuge.

1. Titration: $(CH_3)_3C-CO\,OO\,CO-C(CH_3)_3 + 2KJ \rightarrow 2\,(CH_3)_3C-COOK + J_2$
2. „ $(CH_3)_3C-CO\,OO\,CO-C(CH_3)_3 + 2KOH \rightarrow 2\,(CH_3)_3C-COOK + H_2O_2$

Es wurden zwei Versuchspaare ausgeführt. Das Ergebnis war folgendes:

I. 0,76 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ 0,87 ccm $\frac{n}{10}$ KOH (korr.)
II. 0,80 „ 0,85 „ „

Die Korrektur für freie Säure betrug 0,12 und 0,17 ccm $\frac{n}{10}$ KOH.

In der Lösung, welche nur mit Alkali titriert worden war, ließ sich Wasserstoffsuperoxyd mittels der Überchromsäurereaktion scharf nachweisen. Es stammt aus der Verseifung des Di-acyl-peroxyds.

Da die quantitative Bestimmung verschiedener Eigenschaften des im Aether gelösten Stoffes vergleichbare Werte liefert, kann an seiner Identität mit Di-trimethyl-acetyl-peroxyd nicht mehr gezweifelt werden.

IV. Ueber Benzolsulfonyl-hydrazo-triphenylmethan.

Benzolsulfosäurehydrazid, $C_6H_5-SO_2NH-NH_2$ erhält man leicht in sauberem Zustand und mit guter Ausbeute nach der Methode von Curtius,[17]) Zweckmäßig wird die Konzentration der Reagenzien so gewählt, daß man 10 g Benzolsulfochlorid in 8 g absol. Alkohol löst und vorsichtig in 6 g Hydrazinhydrat, das mit ein paar ccm Wasser verdünnt wird, einträgt.

Benzolsulfonyl-hydrazo-triphenylmethan.
$C_6H_5-SO_2-NH-NH-C(C_6H_5)_3$

Die Darstellung dieses Körpers erfolgt wie gewöhnlich durch Kuppelung von Hydrazid – hier Sulfosäurehydrazid – mit Triphenylchlormethan in Pyridin. Das Produkt kristallisiert zum größten Teil aus. Es wird mit Aether (Triphenyl-chlormethan), vd. Salzsäure (Pyridin, Pyridiniumchlorid) und Wasser gewaschen und aus Benzol umkristal-

[17]) J. pr. **58**, 166.

lisiert. Man erhält gut ausgebildete Kristalle, Säulen von vierseitigem Querschnitt, die bei 153° schmelzen. (Zersetzung.) Die Ausbeute ist gut. Man erhält aus 5 g Hydrazid $7^1/_2$ g Hydrazokörper. Der Körper ist löslich in Benzol, Chloroform, weniger leicht in Pyridin und in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, Petrolaether.

Analysen. 0,1667 g Sst.: 10,7 ccm N_2 (700 mm (korr.), 18°)
0,1386 g „ 0,0664 g H_2O 0,3688 g CO_2
gef.: 6,93% N 5,36% H 72,57% C
ber. f. $C_{25}H_{22}O_2N_2S$ (414):
6,76% N 5,35% H 72,42% C

Versuche zur Gewinnung von Benzolsulfonylazotriphenylmethan.

Der Hydrazokörper war hergestellt worden, damit man von ihm aus zum entsprechenden Azokörper gelangen könne. Es wurde eine erhebliche Anzahl von Oxydationsmitteln durchprobiert und unter variierten Bedingungen genau dosiert zur Anwendung gebracht, um den Hydrazokörper zu dehydrieren. Jedoch gelang es nie den Azokörper zu fassen. Das Mittel wirkt entweder gar nicht ein, wie Ferricyankali, Hypobromit, Quecksilberoxyd, Permanganat, Nitrit, Perhydrol, oder die Reaktion geht unter Stickstoffentwicklung weiter. Nach Behandlung mit den genannten Mitteln erhält man den Hydrazokörper unverändert wieder; bei Einwirkung von Bromwasser, Silberoxyd, unterchloriger u. unterbromiger Säure, salpetriger Säure, von Bleidioxyd gewinnt man stickstofflose Körper zurück. An guter Kühlung hat es nicht gefehlt; bei Anwendung von Silberoxyd wurde z. B. bei −18° gearbeitet. Trotzdem zeigte eine deutliche Gasentwicklung die Zersetzung des Azokörpers an.

Die Reaktionslösungen, bei welchen Chlorkalk und Kohlensäure oder Silberoxyd angewandt worden waren, wurden weiter untersucht. Es ergab sich in beiden Fällen Triphenylmethylphenylsulfon als Endprodukt. Aus 1,5 g Hydrazokörper wurden nach Verwendung von Silberoxyd 0,3 g Sulfon gewonnen. Beim Umkristallisieren dieses Sulfons erscheint es manchmal zunächst in so feinen Blättchen (rhombischen Umrisses), daß man prächtige Interferenzfarben wahrnehmen kann; jedes Blättchen erscheint in einer anderen Regenbogenfarbe.

Das Sulfon schmilzt bei 175° unter charakteristischer Rotfärbung. Der Versuch, diese Rotfärbung in einer Lösung in Naphtalin zu studieren, mißlang; man erhält nur eine mißfarbene Zersetzungslösung.

Zur Identifikation wurde das erhaltene Produkt mit synthetischem Triphenylmethyl-phenyl-sulfon verglichen; es war schon von Baeyer und Villiger aus benzolsulfinsaurem Natrium und Triphenylchlormethan dargestellt worden.[18]) Die Eigenschaften der beiden Produkte sind dieselben. Die Bestimmung des Mischschmelzpunktes bestätigte die Identität.

V. Versuche zur Darstellung von Azo-di-benzolsulfonyl.

Di-benzolsulfon-hydrazin.

Diese Verbindung wurde zuerst von Hinsberg[19]) gewonnen. Curtius[20]) und Hantzsch[21]) haben sie später auf dieselbe Weise gemacht: „Aus Benzolsulfochlorid und Hydrazinhydrat in alkalischer Lösung."

Wie aus den Beschreibungen hervorgeht, ist dieses substituierte Hydrazin ein ziemlich empfindlicher Körper. Daher kommt es wohl, daß die Ausbeute nach diesem Verfahren sehr zu wünschen übrig läßt. Die Reaktion geht so lebhaft vor sich, daß eine partielle Erwärmung gar nicht zu vermeiden ist. Bei einigermaßen erhöhter Temperatur aber gerät die Verbindung bei Gegenwart von Alkali in lebhafte Zersetzung. Ohne Alkali läßt sich bloß Monobenzolsulfon-hydrazin erhalten, auch bei Gegenwart von Sulfosäurechlorid in großem Ueberschuß (wenigstens in wässerigem Medium). An Stelle von Alkali wurde dann mit Erfolg Pyridin verwendet. Man versetzt 1 Aequ. Hydrazinhydrat mit Pyridin und gibt allmählich unter Kühlung 2 Aequ. Benzolsulfochlorid dazu. Auf Zusatz von Aether und Wasser scheidet sich die gewünschte Substanz aus. Sie wird gereinigt und, aus Eisessig umkristallisiert, in sehr langen, sich verfilzenden Nadeln gewonnen. Der Schmelzpunkt wird von Hinsberg zu 228° nach vorherigem Sintern, von Hantzsch zu 245° angegeben. Nach der beim p-Phenylbenzoyl-triphenylmethyl-hydrazin festgelegten Manier bestimmt, liegt er bei 230°.

Der Hydrazokörper sollte zur Azoverbindung führen. Direkte Dehydrierung schien nicht angängig. Versuche von

[18]) B. **36**, 2789. [19]) B. **27**, 598. [20]) J. pr. **58**, 160. [21]) B. **34**, 3160.

Curtius, der Jod auf das Hydrazin einwirken ließ, hatten ergeben, daß das Reagens unter Stickstoffentwicklung einwirkt.[22]) Der primär zu erwartende Azokörper zerfällt. Es wurde daher der Umweg über das Quecksilbersalz beschritten, um, ähnlich wie Stollé[23]) zum Azodibenzoyl, vom tautomeren Dibenzoldisulfon-hydrazin zum Azokörper zu gelangen.

Quecksilbersalz des Di-benzolsulfon-hydrazins.

Man löst das Hydrazin in der Hitze in Alkohol und versetzt bei mittlerer Temperatur mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid. Auf Zusatz der stöchiometrischen Menge von Natriumalkoholat erscheint eine weiße Fällung, die sehr lange in Suspension bleibt. Man muß den aluminiumhydroxydähnlichen Niederschlag filtrieren, wäscht dann mit Wasser (Na Cl), Alkohol und Aether. —Die ganze Masse des trockenen Pulvers zersetzt sich, wenn man sie mit einem heißen Gegenstand nur an einer Stelle berührt, unter Rauchentwicklung.

Verhalten gegen Brom.

Das Quecksilbersalz wurde in Aether mit Brom versetzt. Es konnte aber kein Azokörper aus dem Lösungsmittel isoliert werden. Zu demselben unerfreulichen Ergebnis führte ein weiterer Versuch, der unter sehr guter Kühlung in Chloroform unternommen wurde. Auf Zusatz einer Lösung von Brom in Chloroform trat Gasentwicklung ein. Aus dem Chloroform wurde ein Stoff isoliert, der sofort in großer Reinheit mit einem Schmelzpunkt von 193° erhalten wurde. Weiteres Umkristallisieren erhöht die Schmelztemperatur nicht. Wie Vergleiche ergaben, ist der erhaltene Körper Diphenyldisulfon $C_6H_5SO_2 - SO_2C_6H_5$.

[22]) J. pr. **58**, 160 (1898). [23]) B. **45**, 273. (1912).

Lebenslauf.

Ich, Anton Hintermaier, wurde geboren am 21. Oktober 1902 zu Simbach am Inn als Sohn des Oberlehrers A. Hintermaier. An meinem Geburtsort verblieb ich bis zum Jahre 1912, in welchem ich in die Kreisoberrealschule Passau eintrat. 1921 absolvierte ich diese Schule und begann das Hochschulstudium an der Universität München. Ich wandte mich der Chemie zu. Die praktischen Arbeiten führte ich bis zur Erledigung der organischen Präparate im Laboratorium für angewandte Chemie aus. Im Jahre 1924 bezog ich die Universität zu Freiburg i. Br. und dort unterzog ich mich der zweiten Verbandsprüfung. Hierauf begann ich mit der Promotionsarbeit, die ich, nachdem mein Lehrer, Herr Geheimrat Wieland, nach München übersiedelt war, in München im Laboratorium des Staates vollendete.